

## KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

(11) Publication No. 1998-20581

(43) Publication Date: June 25, 1998

(21) Application No. 1996-39091

(22) Application Date: September 10, 1996

(71) Applicant: POHANG IRON & STEEL CO., LTD.

(72) Inventor : NOH, SANG GEOL

JIN, YEONG SUL

CHO, BYEONG CHEON

### Abstract:

**PURPOSE:** A method for manufacturing a resin treated electrolytic galvanized iron having superior blackening resistance after processing is provided to prevent scratches and damages generated from the resistance of the surface of a die and a steel sheet during processing by giving lubricity to a resin coat.

**CONSTITUTION:** In a method for manufacturing a resin treated electrolytic galvanized iron by coating a thin film of resin on the electrolytic galvanized iron that is chromate treated, the method comprises the processes of coating on the chromate treated electrolytic galvanized iron a solution comprising a main solution of acryl urethane resin or ester urethane resin solution, 2 to 6 phr of imine ester or 10 to 30 phr of melamine resin for the main solution, 2 to 18 phr of fluoro-resin substituted polyethylene based wax for the main solution and 10 to 20 phr of silica for the main solution to a thin film; and heating drying the solution coated electrolytic galvanized iron in the temperature range of 120 to 180 deg.C, wherein the thin film is coated to a thickness of 0.5 to 3.0 microns.

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C23C 28 /00

(11) 공개번호

특 1998-020581

(43) 공개일자

1998년 06월 25일

(21) 출원번호 특 1996-039091

(22) 출원일자 1996년 09월 10일

(71) 출원인 포항종합제철 주식회사 김종진

(72) 발명자

경상남도 포항시 남구 괴동동 1번지  
노상걸

경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지 포항종합제철 주식회사 내

진영술

경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지 포항종합제철 주식회사 내

조병천

(74) 대리인

경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지 포항종합제철 주식회사 내  
전준환, 손원, 이성동

심사청구 : 있음

(54) 가공후 내혹화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법

요약

본 발명은 수지도막에 윤활성을 부여함으로써 스크레치 방지 및 가공시 다이면과 강판과의 저항으로 발생하는 손상을 방지할 수 있는 가공후의 내혹화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법을 제공하고자 하는데 목적이 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막의 수지를 도포하여 수지처리 전기아연도금강판을 제조하는 방법에 있어서, 아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지 용액을 주제용액으로 하고, 상기 주제용액에 주제용액 대비 2-6phr의 이민에스테르 혹은 10-30phr의 멜라민수지가 첨가되고, 주제용액 대비 2-18phr의 불소수지로 치환된 포리에틸렌계 왁스가 첨가되고, 또한, 여기에 주제용액 대비 10-20phr의 실리카가 포함된 용액을 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막으로 도포한 후, 강판온도가 120-180℃인 범위에서 소부 건조시키는 가공후 내혹화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법에 관한 것을 그 요지로 한다.

대표도

도 1

명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 수지용액에 의한 수지도막의 수지부착량에 따른 백청발생정도를 나타내는 그래프.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기아연도금강판의 수지처리 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가공후 흑화를 방지할 수 있는 수지용액을 이용하여 크로메이트된 전기아연도금강판을 수지처리하는 방법에 관한 것이다.

전기아연도금강판은 균일한 도금부착량 확보, 소지철과의 밀착성 및 우수한 표면외관으로 인하여 가전제품 등에 많이 사용되고 있지만, 수요가의 처리공정에 투입되어 작업이 행해질 때 작업자에 의한 지문이나, 작업장내의 환경으로 인하여 유기물질 등으로 표면이 쉽게 오염될 뿐만 아니라 오염된 부위는 내식성 및 도장성에 까지 악영향을 미치기 때문에 박막의 크로메이트 및 수지처리를 하는 일종의 내지문처리가 행해지고 있다. 그러나 상기 내지문처리에 의한 강판은 일반적으로 수지도막이 유연하여 수요가에 의한 취급시 도막에 스크래치(scratch)가 발생되기도 하며, 또한 가공시 수지도막이 가공 다이(Die)의 저항을 이겨내지 못하여 수지도막이 파열되면서 도금면까지 손상을 입힘으로서 가공후에 발생하는 흑화(흑색의 점상)에 의해 품질이 떨어진다는 문제점도 가지고 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 연구와 실험을 거듭하고, 그 결과에 근거하여 본 발명을 제한하게 된 것으로, 본 발명은 수지도막에 윤활성을 부여함으로써 스크래치 방지 및 가공시 다이면과 강판과의 저항으로 발생하는 손상을 방지할 수 있는 가공후의 내흑화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법을 제공하고자 하는데 목적이 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막의 수지를 도포하여 수지처리 전기아연도금강판을 제조하는 방법에 있어서, 아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지 용액을 주제용액으로 하고, 상기 주제용액에 주제용액 대비 2-6phr의 이민에스테르 혹은 10-30phr의 멜라민수지가 첨가되고, 주제용액 대비 2-18phr의 불소수지로 치환된 폴리에틸렌계 왁스가 첨가되고, 또한, 여기에 주제용액 대비 10-20phr의 실리카가 첨가된 용액을 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막으로 도포한 후, 강판온도가 120-180℃인 범위에서 소부 건조시키는 가공후 내흑화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명은 크로메이트 처리된 전기아연도금강판상에 수지를 도포하여 수지피복강판을 제조하는 방법으로, 먼저 수지피막을 형성하기 위한 수지용액에 대하여 설명한다.

본 발명에서의 수지처리 용액은 아크릴 우레탄(Acryl 변성 Urethane)수지 혹은 에스테르 우레탄(Ester 변성 Urethane)수

지(이하, '주제용액'이라 한다)에 경화제인 이민에스테르(Imine Ester) 혹은 멜라민수지를 주제용액 대비 각각 2-6phr(per hundred, 용매 100중량부당 첨가된 용질의 양), 10-30phr의 함량으로 첨가한다.

상기 경화제는 이민에스테르와 멜라민수지 둘중 어느것을 사용하더라도 무방하나 이들의 투입량에 있어서는 서로 다르기 때문에 주의해야 한다. 상기 이민에스테르의 경우는 주제용액 대비 2-6phr의 함량이 적당한데, 그 함량이 2phr 이하가 되면 경화반응을 일으킬 수 있는 경화제의 함량이 부족하여 강고한 피막을 얻을 수 없는 단점이 있고, 6phr 이상이 되면 용액 안정성이 저하하기 때문이다. 그리고, 상기 멜라민수지의 경우는 주제용액 대비 10-30phr의 함량이 적당한데, 그 함량이 10phr 이하가 되면 도막의 경화반응이 충분치 않으며, 30phr 이상이 되면 첨가에 대한 경화 향상효과가 없기 때문이다.

그러나, 상기 아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지 용액에 이민에스테르 혹은 멜라민수지가 첨가된 수지용액을 이용하여 수지처리 강판을 제조할 경우 수지 자체의 점성 때문에 가공시 프레스기의 다이(Die)면과 수지와의 마찰로 인하여 수지도막의 일부가 파열되면서 하지층의 아연도금을 손상시킨다. 상기 손상에 의한 미세 아연분말은 수지와 섞여 혼합됨으로서 가공면이 흑색으로 변색되어 표면외관을 해치게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 수지용액내에 윤활성이 있는 소량의 왁스를 첨가하게 된다. 이때 첨가되는 왁스로서 일반적인 왁스 즉, 포리에틸렌계 또는 폴리프로필렌계 왁스를 사용하면 마찰계수의 감소(가공성 양호)를 가져오지만 가공후 흑회개선에는 영향을 미치지 못하기 때문에 본 발명에서는 슬립성과 윤활성을 함께 겸비한 불소수지 변성 포리에틸렌계 왁스를 사용한다. 즉, 상기 이민에스테르 혹은 멜라민수지를 혼합시킨 주제용액에 불소수지로 변성된 포리에틸렌계 왁스를 주제용액 대비 2-18phr의 함량으로 첨가하는 것이다. 상기 왁스의 함량이 2phr 이하로 첨가되면 왁스에 의한 충분한 윤활작용이 되지 않아 내흑화성을 기대하기 어렵고, 18phr 이상으로 첨가되면 수지피복강판 상부에 도장이 될 경우 도막밀착성이 저하하기 때문에 2-18phr의 함량으로 첨가한다.

또한, 내식성 확보를 위해 주제용액 대비 10-20phr의 실리카가 첨가되는데, 10phr 이하의 함량에서는 내식성의 효과가 불충분하고 20phr 이상에서는 투입량의 증가에 따른 내식성의 증가가 나타나지 않기 때문이다.

다음으로, 상기와 같은 구성의 수지용액을 이용하여 소지강판상에 수지처리하는 방법에 대해 설명한다.

일반적으로 수지피복강판 제조시 도막두께에 의해 물성의 영향이 크게 좌우되기 때문에 본 발명에서는 상기 수지용액을 도포하여 소부 건조후의 두께를 0.5-3.0 $\mu$  m의 범위로 제한하였다. 도막두께가 0.5 $\mu$  m 이하이면 도막두께가 너무 얇아 충분한 물성을 확보하기가 어렵고, 3.0 $\mu$  m 이상이면 가공시 수지도막의 일부가 박리되어 충분한 내식성을 기대하기가 어렵게 된다.

한편, 수지용액을 도포후 소부함에 있어, 소부는 120-200℃ 범위의 강판온도에서 실시하는 것이 바람직한데, 상기 강판온도가 120℃ 이하에서 소부되면 수지의 경화반응이 충분치 못하여 도막의 물성이 저하하며, 반대로 강판온도가 200℃ 이상에서 소부되면 소지강판의 재질변화와 함께 BH(베이크하드닝)강판의 성질을 보존할 수 없기 때문이다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

#### [실시예]

아연부착량과 크롬부착량이 각각 20g/m<sup>2</sup>, 50mg/m<sup>2</sup>인 크로메이트처리된 아연전기도금강판에 수지용액을 도포한 후 강판온도가 150℃에서 소부한 다음 수냉시켜 건조수지 도막두께가 1 $\mu$  m인 수지피복강판을 제조하였다.

물성평가중 용액안정성은 상온에서 15일간 용액이 겔이 되는 정도를 5등급으로 나누어 평가하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

◎:용액의 점도 변화폭이 2cps 이하

○:용액의 점도 변화폭이 2-4cps

□:용액의 점도 변화폭이 4-6cps

△:용액의 점도 변화폭이 6-8cps

× :용액의 점도 변화폭이 10cps 이상

내화확성 평가는 MEK(메틸에틸케톤)도 도막을 물질했을 경우 수지도막의 박리 및 변색되는 정도를 5등급으로 나누어 평가하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

◎:수지도막의 박리가 없고 색차(처리전의 색차대비)  $\Delta E$  1 이하

○ :수지도막의 박리가 없고 색차(처리전의 색차대비)  $\Delta E$  2-4

□ :수지도막의 박리가 없고 색차(처리전의 색차대비)  $\Delta E$  5 이상

△:수지도막이 부분박리(박리부분이 수지 전도포면의 30% 이하)

× :수지도막이 완전박리(박리부분이 수지 전도포면의 50% 이상)

그리고, 내식성평가는 염수분무시험기를 이용하였으며 내식성평가지 평판재와 가공재로 나누어 평가하였는데, 가공재는 직경 30mm, 높이 6mm의 둥으로 만들어 300시간이 경과한 후 반출하여 순수로 세척하고 건조한 다음 발생한 백청을 조사하였다. 이때 염수분무시험의 온도는 35℃, 분무량은 80ml/cm<sup>2</sup>/day, 분무압은 1kg/cm<sup>2</sup>으로 하였다.

가공성 평가는 평면 마찰계수로서 측정하였는데, 마찰계수의 경우는 45× 300mm의 시편으로 절단하여 하기식의 조건에 의해 측정하였고, 이때 시험에 가하는 압력은 0.27kg/cm<sup>2</sup>, 인발속도(drawing speed)는 1000mm/min으로 하였다.

마찰계수( $\mu$ )= $F_d/F_n$

(여기서,  $F_d$ 는 인발력(drawing force),  $F_n$ 은 수직항력(normal force)을 나타낸다.)

또한, 가공후의 흑화현상은 마찰계수를 측정한 다음의 도막표면 외관을 상대 비교 평가하였고, 도막밀착성은 멜라민-알키드(melamine-alkyd)를 사용하여 150℃에서 20분간 소부건조하여 건조피막이 20μ m가 되도록 상도도장을 한 후 1mm 간격으로 바둑판눈금을 만든 다음 일정한 압력을 가하고 테이프박리를 실시하여 박리된 갯수로서 도막밀착성을 평가하였다.

[실시에 1]

주제용액(아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지)에 경화제를 하기표 1과 같은 함량으로 첨가하고, 불소수지로 치환된 폴리에틸렌계 왁스와 실리카는 각각 주제용액 대비 10phr, 13phr를 첨가하여 수지용액을 제조하고, 상기와 같은 시편제조조건으로 시편을 제조한 다음 함량별 용액안정성을 평가하고, 내화확성을 평가하여 하기표 1에 나타내었다.

[표 1]

	주제용액	경화제(phr)	용액안정성	내화학적성
비교액A	에스테르우레탄수지	이민에스테르 : 1	◎	□
발명액a	아크릴우레탄수지	이민에스테르 : 2	◎	○
발명액b	에스테르우레탄수지	이민에스테르 : 4	○	○
발명액c	아크릴우레탄수지	이민에스테르 : 6	○	◎
비교액B	아크릴우레탄수지	이민에스테르 : 8	×	◎
비교액C	에스테르우레탄수지	멜라민 수지 : 5	◎	□
발명액d	아크릴우레탄수지	멜라민 수지 : 10	◎	○
발명액e	에스테르우레탄수지	멜라민 수지 : 20	◎	○
발명액f	에스테르우레탄수지	멜라민 수지 : 30	○	◎
비교액D	에스테르우레탄수지	멜라민 수지 : 40	□	◎

상기표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 이민에스테르와 멜라민수지의 함량이 각각 본 발명의 제한범위 이하인 1phr, 5phr의 경우에는 모두 용액안정성은 양호하나 경화가 불충분하였고, 이와 반대로 제한범위 이상인 8phr, 40phr의 경우에는 경화는 충분하나 용액안정성에서 뒤떨어지는 문제가 있을 뿐만 아니라 경화제의 다량첨가에 의한 물성향상의 영향이 없었다.

[실시예 2]

주제용액(아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지)에 경화제인 멜라민수지를 주제용액 대비 20phr 첨가, 실리카를 주제용액 대비 13phr 첨가하고, 각종 왁스를 하기표 2과 같은 함량으로 첨가하여 수지용액을 제조하고, 상기한 바와 같은 시편제조조건으로 시편을 제조한 다음 마찰계수, 가공후 흑화 및 도막밀착성을 평가하여 하기표 2에 나타내었다.

[표 2]

	주제용액	왁스(phr)	마찰계수	가공후흑변성	도막밀착성	
비교예1	아크릴우레탄수지	-	0	0.242	×	양호
비교예2	에스테르우레탄수지	카누버제 (carnauba)	10	0.109	△	양호
비교예3	에스테르우레탄수지		20	0.073	◎	불량
비교예4	아크릴우레탄수지	포리에틸렌 제	10	0.128	△	양호
비교예5	에스테르우레탄수지		20	0.079	◎	불량
비교예6	에스테르우레탄수지	고밀도포리	10	0.101	○	양호
비교예7	에스테르우레탄수지	에틸렌제	20	0.069	◎	불량
비교예8	에스테르우레탄수지	포리프로필 렌제	10	0.131	○	양호
비교예9	아크릴우레탄수지		20	0.087	◎	불량
비교예10	에스테르우레탄수지	에틸렌/프 로필렌제 공중합체	10	0.096	○	양호
비교예11	에스테르우레탄수지		20	0.067	◎	불량
비교예12	에스테르우레탄수지	불소/에틸 렌제 공중 합체	0.5	0.201	□	양호
비교예13	아크릴우레탄수지		1	0.174	○	양호
발명예1	아크릴우레탄수지		2	0.098	◎	양호
발명예2	에스테르우레탄수지		5	0.076	◎	양호
발명예3	에스테르우레탄수지		10	0.071	◎	양호
발명예4	아크릴우레탄수지		15	0.065	◎	양호
발명예5	에스테르우레탄수지		18	0.060	◎	양호
비교예14	에스테르우레탄수지		20	0.059	◎	불량

상기표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 왁스는 불소/에틸렌계 공중합체를 사용하는 것이 바람직하고, 불소수지로 치환된 포리에틸렌계 왁스의 함량이 20phr 이상이 되면 마찰계수는 증가하나 도장밀착성이 불량해졌다.

### [실시에 3]

상기 실시예 2에서의 발명예 3의 조건으로 제조된 수용성 수지용액을 상기 조건으로 시편을 제조한 다음 수지두께 변화에 따른 내식성 평가를 하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이 수지도막의 두께가 0.5 $\mu$ m 이하인 경우 피막부착량이 균일하지 못하여 내식성이 저하하며, 두께가 3.0 $\mu$ m 이상인 경우 가공시 수지피막이 탈락되어 내식성이 저하되는 것을 알 수 있다.

### 발명의 효과

상기와 같은 본 발명의 방법에 의하면, 아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지에 경화제인 이민에스테르 혹은 엘라민을 첨가한 수지용액에 불소수지로 치환된 포리에틸렌계 왁스를 첨가한 수지처리용액을 사용하여 가공후 내흑화성이 우수한 수지처리된 전기아연도금강판을 얻을 수 있다.

### (57) 청구의 범위

청구항 1. 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막의 수지를 도포하여 수지처리 전기아연도금강판을 제조하는 방

법에 있어서,

아크릴 우레탄수지 혹은 에스테르 우레탄수지 용액을 주재용액으로 하고, 상기 주재용액에 주재용액 대비 2-6phr의 이민 에스테르 혹은 10-30phr의 멜라민수지가 첨가되고, 주재용액 대비 2-18phr의 불소수지로 치환된 폴리메탈렌계 왁스가 첨가되고, 또한, 여기에 주재용액 대비 10-20phr의 실리카가 첨가된 용액을 크로메이트 처리된 전기아연도금강판에 박막으로 도포한 후, 강판온도가 120-180℃인 범위에서 소부 건조시키는 것을 특징으로 하는 가공후 내흑화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법.

청구항 2. 제1항에 있어서,

상기 박막도포는 그 두께가 0.5-3.0 $\mu$ m로 실시됨을 특징으로 하는 가공후 내흑화성이 우수한 수지처리 전기아연도금강판의 제조방법.

도면

도면1

